

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

EP 0 706 986 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
17.04.1996 Patentblatt 1996/16

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C07C 57/04, C07C 51/48

(21) Anmeldenummer: 95115769.2

(22) Anmeldetag: 06.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE DK ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 11.10.1994 DE 4436243

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Egly, Horst  
D-67459 Böhl-Iggelheim (DE)
- Diehl, Volker, Dr.  
D-67158 Ellerstadt (DE)
- Jörg, Klaus, Dr.  
D-67117 Limburgerhof (DE)

(54) Verfahren zur Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von C3-/C4-Verbindungen

(57) Ein Verfahren zur Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit, indem man das Reaktionsgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt und anschließend aus dem die (Meth)acrylsäure enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne die (Meth)acrylsäure rektifizativ abtrennt, bei dem man dem in der Absorptionskolonne in natürlicher Weise erfolgenden Absorptionsprozeß einen Rektifikationsprozeß dadurch überlagert, daß man der Absorptionskolonne eine über ihre, aufgrund ihres Kontaktes mit der Umgebungsatmosphäre erfolgende, natürliche Energieabgabe hinausgehende Energiemenge entzieht.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein neues Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit, bei dem man das Reaktionsgasgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt und anschließend aus dem die Acrylsäure enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne die Acrylsäure rektifizativ abtrennt.

Acrylsäure bildet aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen monoethylenisch ungesättigten Bindung sowie der Säurefunktion ein wertvolles Monomeres zur Herstellung von Polymerisaten, z.B. für als Klebstoffe geeignete wässrige Polymerisatdispersionen. Desgleichen gilt für Methacrylsäure.

Unter anderem ist Acrylsäure zugänglich durch Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart von Katalysatoren (z.B. Multimetallociden, die die Elemente Molybdän und Vanadin in oxidischer Form enthalten) bei erhöhter Temperatur sowie infolge der hohen Reaktionswärme vorzugsweise unter Verdünnen der Reaktionspartner mit Inertgasen wie N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und/oder Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf. Bei diesem Verfahren wird jedoch nicht reine Acrylsäure, sondern ein Reaktionsgasgemisch, das neben Acrylsäure als Nebenkomponenten im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propylen, Wasserdampf (entsteht auch als Reaktionsprodukt), Kohlenoxide, inertes Verdünnungsgas (z.B. Stickstoff, niedere Aldehyde wie Formaldehyd, Maleinsäureanhydrid und insbesondere Essigsäure (vgl. z.B. EP-A 253 409 u. DE-A 19 62 431) enthält, erhalten, von welchem die Acrylsäure anschließend abgetrennt werden muß. Die Gewinnung von Methacrylsäure ist ausgehend von C<sub>4</sub>-Verbindungen analog möglich und mit entsprechenden Problemen befrachtet.

Aus der DE-PS 21 36 396 und der DE-A 43 08 087 ist bekannt, Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit abzutrennen.

Das Verfahren wird im wesentlichen so durchgeführt, daß man das Reaktionsgemisch in einer konventionellen Absorptionskolonne zu der absteigenden Absorptionsflüssigkeit im Gegenstrom führt, danach in einer Desorptionskolonne aus dem im wesentlichen aus Acrylsäure, dem Absorptionsmittel und Nebenkomponenten zusammengesetzten Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne durch Strippen die leichtflüchtigen Nebenkomponenten weitgehend entfernt und anschließend den Flüssigkeitsablauf der Desorptionskolonne zur Abtrennung von im wesentlichen reiner Acrylsäure

sowie schwerer flüchtiger Nebenkomponenten rektifizativ behandelt.

Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß das Desorberabgas (das gebrauchte Stripgas) im üblichen Betrieb der Desorptionskolonne wenigstens ein Drittel der im der Desorptionskolonne zugeführten Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne enthaltenen Acrylsäure austrägt, weshalb das Desorberabgas in die Absorberkolonne zurückgeführt werden muß (vgl. Abschnitt 1 auf S. 7 der DE-A 21 36 396). Auf diese Weise führt das Verfahren des Standes der Technik eine nicht unerhebliche Menge der abzutrennenden Acrylsäure ohne Trennwirkung im Kreis, was die Wirtschaftlichkeit der Verfahrensweise des Standes der Technik in erheblichem Ausmaß beeinträchtigt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher insbesondere darin, ein Verfahren zur kontinuierlichen Abtrennung von Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein unter Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der Verfahren des Standes der Technik nicht aufweist.

Eine einfache Eliminierung des Desorptionsschrittes scheidet als Problemlösung aus, da ein unmittelbares Einleiten des Flüssigkeitsablaufs einer konventionellen Absorptionskolonne in eine Rektifikationskolonne, insbesondere aufgrund des in einem solchen Flüssigkeitsablauf noch enthaltenen Anteils von bei Normaldruck niedriger als Acrylsäure siedenden, von Acrylsäure nicht sehr verschiedenen (bei 20°C und Normaldruck (1 atm) flüssigen), Nebenkomponenten (Niedrigsieder) das herkömmliche Trennvermögen einer Rektifikationskolonne übersteigen würde (z.B. wären mit der erhöhten Polymerisationsneigung der Acrylsäure unvereinbar hohe Sumpftemperaturen erforderlich, um die Anzahl der benötigten Trennstufen thermisch zu bewältigen).

Als Lösung der gestellten Aufgabe wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Abtrennung von Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit, bei dem man das Reaktionsgasgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt und anschließend aus dem die Acrylsäure enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne die Acrylsäure rektifizativ abtrennt, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem in der Absorptionskolonne in natürlicher Weise erfolgenden Absorptionsprozeß einen Rektifikationsprozeß überlagert.

Letzteres läßt sich in einfacher Weise dadurch realisieren, daß man der Absorptionskolonne eine über ihre, aufgrund ihres Kontaktes mit der Umgebungsatmosphäre erfolgende, natürliche Energieabgabe hinausgehende Energiemenge entzieht.

Als mögliche Ausführungsformen kommen sowohl das indirekte Kühlen der Absorptionskolonne mittels gekühlter Wärmeüberträger (z.B. Mantel-, Schlangenrohr-, Rohrbündel-, Doppelrohr-, Spiral- und Plattenwärmeüberträger) und oder die direkte Kühlung in Betracht.

Eine besonders vorteilhafte Variante einer Energiesenke besteht darin, längs der Absorptionskolonne einen Teil der absteigenden Flüssigphase zu entnehmen, abzukühlen und anschließend abgekühlt in die Absorptionskolonne zurückzuführen.

Als Absorptionskolonne kommen alle gängigen Typen in Betracht. D.h. die Absorptionskolonne kann z.B. eine Ventilboden-, Glockenboden-, Füllkörper- oder Packungskolonne sein. Packungskolonnen sind bevorzugt, wobei unter diesen Packungskolonnen mit geordneten Packungen besonders vorteilhaft sind. Packungskolonnen mit geordneten Packungen sind dem Fachmann an sich bekannt und z.B. in Chem.-Ing. Tech. 58 (1986) Nr. 1, S. 19-31 sowie in der Technischen Rundschau Sulzer 2/1979, S. 49ff der Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft in CH-Winterthur beschrieben. Erfindungsgemäß hat sich die Anwendung von Blech- und Plattenpackungen als günstig erwiesen. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung von Mellapak® Kolonnenpackungen der Firma Sulzer AG, z.B. solche vom Typ 250 Y oder vom Typ 125 Y. Geordnete Packungen zeichnen sich insbesondere durch einen geringen Druckverlust aus und gewährleisten geringe Verweilzeiten, was im Hinblick auf die hohe Polymerisationsneigung der Acrylsäure von Vorteil ist. Zweckmäßigerweise umfaßt die Absorptionskolonne, je nach Gehalt des Reaktionsgasgemisches an unter Normaldruck niedriger als Acrylsäure siedenden, bei 20°C und Normaldruck flüssigen, Nebenprodukten (Niedrigsieder), insbesondere Essigsäure und Wasser, 5 bis 20 theoretische Trennstufen. Üblicherweise enthält das der Gasphasenoxidation entnommene Reaktionsgasgemisch, bezogen auf die darin enthaltene Acrylsäure, 1 bis 10 Gew.-% an Niedrigsiedern.

Das Absorptionsmittel wird üblicherweise am Kopf der Absorptionskolonne aufgegeben, während das gasförmige Reaktionsgemisch normalerweise am unteren Ende der Absorptionskolonne eintritt. Wird die erfindungsgemäß erforderliche Energiesenke dadurch realisiert, daß man längs der Absorptionskolonne einen Teil der absteigenden Flüssigphase entnimmt, diesen Teil abkühlt und anschließend abgekühlt in die Absorptionskolonne zurückführt, so erfolgt diese Entnahme, bezogen auf die Länge der Absorptionskolonne, zweckmäßigerweise etwa in der Mitte und die Rückfuhr wird in der Regel wenig oberhalb der Entnahmestelle durchgeführt.

Als hochsiedende inerte hydrophobe organische Absorptionsflüssigkeit kommen alle diejenigen in Betracht, deren Siedetemperatur bei Normaldruck oberhalb der Siedetemperatur der Acrylsäure liegt und die zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen Molekülen bestehen, die keine nach außen wirkende polare Gruppen enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken auszubilden.

Somit kommen als Absorptionsflüssigkeit insbesondere alle diejenigen in Betracht, die in der DE-A 21 36 396 und in der DE-A 43 08 087 empfohlen werden. Dies sind im wesentlichen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 160°C liegt. Beispielhaft genannt seien Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, Diphenylether, Diphenyl, oder Mischungen der vorgenannten Flüssigkeiten wie z.B. ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Besonders günstig ist die Verwendung eines Gemisches bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl, sowie, bezogen auf diese Mischung, 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat.

In an diese Absorptionsflüssigkeiten angepaßter Weise wird das den Oxidationsreaktor verlassende, in typischer Weise 200 bis 350°C heiße, Reaktionsgasgemisch vor Eintritt in die Absorptionskolonne in zweckmäßiger Weise auf eine Temperatur von 190 bis 230°C, vorzugsweise von 200 bis 210°C gekühlt. Vorzugsweise erfolgt diese Kühlung, z.B. um eine bei direkter Kühlung mit einer Flüssigkeit häufig eintretende Aerosolsbildung zu vermeiden, durch indirekten Wärmeaustausch.

In der Regel wird dieser indirekte Wärmeaustausch in einem Rohrbündelwärmeaustauscher durchgeführt. Als Kühlmedium kann beispielsweise Siedewasser (unter Drücken von bis zu 12 bar stehend) oder auch eine der möglichen Absorptionsflüssigkeiten verwendet werden. Wesentlich ist, daß im Rahmen dieser Kühlung der Taupunkt des Reaktionsgasgemisches nicht unterschritten wird. Weist das den Oxidationsreaktor verlassende Reaktionsgasgemisch bereits eine geeignete Absorptionstemperatur auf, entfällt der Schritt der indirekten Kühlung selbstredend.

Die Aufgabe des Absorptionsmittels am Kolonnenkopf erfolgt normalerweise in flüssiger, auf den Querschnitt der Packungskolonne verteilter Form (aufregnern), wobei die Absorptionsflüssigkeit in der Regel eine Temperatur von 50 bis 100, vorzugsweise von 50 bis 70°C aufweist.

In der Regel wird die Absorptionskolonne bei geringem Überdruck betrieben. Vorzugsweise liegt der Arbeitsdruck zwischen einem und zwei bar.

Wird die erfindungsgemäß erforderliche Energiesenke dadurch realisiert, daß man längs der Absorptionskolonne einen Teil der absteigenden Flüssigphase entnimmt, diesen Teil abkühlt und anschließend abgekühlt in die Absorptionskolonne zurückführt, befindet sich die Wandung der Absorptionskolonne selbst normalerweise in unmittelbarem Kontakt mit der sie umgebenden Atmosphäre, die üblicherweise Raumtemperatur aufweist. Als Wandungsmaterial kommen prinzipiell alle geeigneten Materialien in Betracht, d.h. z.B. Keramik oder Glas, insbesondere aber Edelstahl. Hinsichtlich der Auswahl des Wandmaterials stehen Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit und mechanische Beständigkeit im Vordergrund. Typische Edelstahlwanddicken liegen bei 4 bis 20 mm.

Mit Vorteil werden Energiesenke, Betriebsdruck, Druckverlust der Kolonne und die Art des verwendeten Absorptionsmittels so gewählt, daß die unterste theoretische Trennstufe eine Temperatur von 110 bis 125°C, vorzugsweise von 115 bis 120°C, aufweist und die Temperatur auf der obersten theoretischen Trennstufe 5 bis 15°C, vorzugsweise 10°C oberhalb der Aufgabetemperatur des Absorptionsmittels liegt. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, daß nur eine relativ kleine Flüssigkeitsmenge entnommen und stark gekühlt zurückgeführt wird, oder daß man eine relativ große Flüssigkeitsmenge entnimmt und nur mäßig kühlt. Eine solche Entnahme von absteigender Flüssigkeit läßt sich z.B. durch einen überdachten Kaminbau realisieren, dessen Kamin infolge der Überdachung nur für das aufsteigende Dampf/Gas-Gemisch durchlässig ist, dessen Kaminboden, auf dem die absteigende Flüssigkeit aufläuft, jedoch Überlaufrohre (vorzugsweise vier Überlaufrohre symmetrisch um den in der Mitte befindlichen Kamin angeordnet) aufweist. Die bis auf Überlaufniveau aufgegangene Flüssigkeit kann dem Kaminboden in an sich bekannter Weise entnommen werden.

Die Sumpflüssigkeit der Absorptionskolonne enthält bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Niedrigsieder, insbesondere Essigsäure, nur noch in einem außerordentlich effizienten Maß entreichert (bezogen auf die darin enthaltene Acrylsäure in der Regel nur noch 0,1 bis 1 Gew.-%, d.h. etwa ein Zehntel des Ursprungsgehaltes), das es gestattet, die Sumpflüssigkeit, ohne den Zwischenschritt einer Desorption durchlaufen zu müssen, unmittelbar in an sich bekannter Weise rektifizativ aufzuarbeiten und dabei eine Acrylsäure abzutrennen, deren Reinheit wenigstens 99,7 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt. Dabei beträgt die am Kolonnenkopf der Absorptionskolonne zugegebene hochsiedende hydrophobe inerte organische Flüssigkeitsmenge, bezogen auf die in einem identischen Zeitraum über das aufzuarbeitende Reaktionsgasgemisch zugeführte Gewichtsmenge an Acrylsäure, in der Regel das 4- bis 8-fache.

Die im Rahmen der rektifizativen Abtrennung der Acrylsäure aus der Sumpflüssigkeit der Absorptionskolonne anfallende hochsiedende organische Flüssigkeit kann bei einer kontinuierlichen Ausführungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens unmittelbar als Absorptionsmittel wieder verwendet und am Kopf der Absorptionskolonne rückgeführt werden. Um die Betriebszeiten der Anlage zu erhöhen ist es dabei gegebenenfalls empfehlenswert, einen Teilstrom dieser hochsiedenden organischen Flüssigkeit abzuzweigen und erst nach Abtrennung von darin angereichert enthaltenen, praktisch nicht verdampfbaren, Verunreinigungen rückzuführen.

Bei dieser Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt man den selbstverständlich bei allen Arbeitsschritten (ausgenommen die Kühlung des Reaktionsgasgemisches auf Absorptionstemperatur) benötigten Polymerisationsinhibitor, z.B. Phenothiazin,

zweckmäßigerweise am Kopf der die Acrylsäure abtrennenden Rektifikationskolonne dem Gesamtsystem zu.

Im übrigen wird empfohlen, zur rektifizativen Abtrennung der Acrylsäure aus der Sumpflüssigkeit der Absorptionskolonne ebenfalls eine Kolonne mit geordneten Packungen anzuwenden und dabei Acrylsäure über seitlichen Abzug zu entnehmen.

Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren auf solche Reaktionsgasgemische der gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure angewendet, wie sie z.B. gemäß der DE-A 42 20 859 erhalten werden.

Im Prinzip kann das im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens am Kopf der Absorptionskolonne austretende Dampf/Gas-Gemisch abgeführt werden.

In zweckmäßiger Weise wird man jedoch der vorstehend beschriebenen Hauptkolonne eine Nebenkolonne (es kommen prinzipiell dieselben Kolonnentypen wie für die Hauptkolonne in Betracht) aufsetzen, wobei der Übergang von der einen Kolonne in die andere nur für das aufsteigende Dampf/Gas-Gemisch ermöglicht wird, in welcher man das aufsteigende Dampf/Gas-Gemisch zu am Kopf dieser Nebenkolonne aufgegebenem Kaltwasser im Gegenstrom führt. Der Hauptzweck der Nebenkolonne besteht darin, die bei der Temperatur des aufgegebenen Kaltwassers kondensierbaren Bestandteile des in die Nebenkolonne aufsteigenden Dampf/Gas-Gemisches zu kondensieren, so daß am Kopf dieser Kolonne ein Gemisch abgeführt wird, das im wesentlichen nur noch die im Rahmen der gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung der Acrylsäure mitverwendeten inerten Verdünnungsgase wie N<sub>2</sub> etc. sowie im Rahmen der Gasphasenoxydation durch z.B. Vollverbrennung zu Kohlenoxiden entstandene Reaktionsgasmischanteile enthält.

Im Prinzip ist es daher ausreichend, wenn die Nebenkolonne eine theoretische Kondensationsstufe umfaßt. Vorzugsweise wird die Nebenkolonne jedoch so ausgelegt, daß sie 2 bis 4 theoretische Kondensationsstufen umfaßt. Die im Sumpf der Nebenkolonne auflaufende absteigende Flüssigkeit trennt sich in der Regel in eine überwiegend wäßrige Phase, die insbesondere erhebliche Mengen der meist gut in Wasser löslichen niedriger als Acrylsäure siedenden Nebenprodukte wie Essigsäure enthält und in eine hauptsächlich Absorptionsmittel umfassende, in der Regel spezifisch schwere, organische Phase. Bei kontinuierlicher Betriebsweise wird man zweckmäßig einen Teil der wäßrigen Phase, und mit diesem die darin enthaltenen Niedrigsieder, abtrennen und abführen, während die verbleibende Restmenge gekühlt und am Kopf der Nebenkolonne anstelle des bei Verfahrensbeginn aufgegebenen Frischwassers in die Nebenkolonne im Kreis zurückgeführt wird. Entsprechend wird normalerweise auf die erforderliche Kaltwassertemperatur gekühlt, d.h. in der Regel auf 5 bis 30°C, vorzugsweise auf 5 bis 25°C und die nach Abtrennung abgeführt Menge an wäßriger Phase so bemessen, daß die darin enthaltene Menge an Wasser derjenigen aus dem aus der Hauptkolonne

55 auf die erforderliche Kaltwassertemperatur gekühlt, d.h. in der Regel auf 5 bis 30°C, vorzugsweise auf 5 bis 25°C und die nach Abtrennung abgeführt Menge an wäßriger Phase so bemessen, daß die darin enthaltene Menge an Wasser derjenigen aus dem aus der Hauptkolonne

aufsteigenden Dampf/Gas-Gemisch in der Nebenkolonne auskondensierten Menge Wasserdampf entspricht. Die organische Phase aus dem Sumpf der Nebenkolonne wird normalerweise in die Hauptkolonne, vorzugsweise über Kopf, rückgeführt.

In der Nebenkolonne überlagern sich Kondensations-, Absorptions- und Phasenzerfallsprozesse. Vorzugsweise wird man als Nebenkolonne ebenfalls eine Packungskolonne mit geordneten Packungen anwenden.

Die am Kopf der Nebenkolonne aufgegebene Kaltwassermenge wird so bemessen, daß sie einerseits den gewünschten Kondensationseffekt und andererseits kein Fluten der Kolonne bewirkt. Diese Menge hängt somit in natürlicher Weise von der gewählten Aufgabeterminatur ab.

In der Praxis wird man das übereinander von Haupt- und Nebenkolonne zweckmäßig in Gestalt einer einzigen Kolonne ausführen, in welcher ein unterer Abschnitt (entspricht der Hauptkolonne) von einem oberen Abschnitt (entspricht der Nebenkolonne) in lediglich für das aufsteigende Dampf/Gas-Gemisch durchlässiger Weise abgetrennt ist. Dies läßt sich z.B. durch einen Kamineinbau mit überdachtem Kamin und undurchlässigem Kaminboden realisieren. Der Kaminboden dient somit als Sammelboden für die absteigende Flüssigphase des oberen Kolonnenabschnitts, welche sich auf diesem Sammelboden, wie bereits beschrieben, in eine überwiegend organische und eine überwiegend wäßrige Phase scheidet.

Als eine besonders bevorzugte Lösung der vorliegender Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe wird daher ein Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxydation von Propen und/oder Acrolein durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit, bei dem man das Reaktionsgasgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt und anschließend aus dem die Acrylsäure enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne die Acrylsäure rektifizativ abtrennt, zur Verfügung gestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das die erforderliche Temperatur aufweisende Reaktionsgasgemisch unterhalb der untersten Packung in eine im wesentlichen durchgehend mit geordneten Packungen ausgestattete Packungskolonne, die sich in zwei Abschnitte gliedert, die voneinander durch eine nur für das aufsteigende Dampf/Gas-Gemisch durchlässige Verbindung getrennt sind, leitet, wobei man im unteren Abschnitt das unterhalb der untersten Packung (Zufuhrstelle 1) zugeführte aufsteigende Reaktionsgasgemisch zu oberhalb der obersten Packung des unteren Abschnitts (Zufuhrstelle 2) auf den Kolonnenquerschnitt verteilt aufgegebenem hochsiedendem hydrophobem organischem Absorptionsmittel im Gegenstrom führt und dabei längs dieses Kolonnenabschnitts einen Teil der absteigenden Flüssigphase entnimmt, abkühlt und im sich von dieser Entnah-

mestelle (Entnahmestelle 1) bis zur Zufuhrstelle 2 erstreckenden Bereich abgekühlte in die Packungskolonne zurückführt, im oberen Abschnitt der Packungskolonne das durch die entsprechend durchlässige Verbindung aufsteigende Dampf/Gas-Gemisch zu oberhalb der obersten Packung (Zufuhrstelle 3) auf den Kolonnenquerschnitt verteilt aufgegebenem Kaltwasser im Gegenstrom führt, die Verbindung als Sammelstelle für die absteigende Flüssigphase des oberen Kolonnenabschnitts ausgestaltet, welche sich an dieser Sammelstelle in eine überwiegend organische und eine überwiegend wäßrige Phase scheidet, die in der Sammelstelle auflaufende organische Phase dem Sammelboden entnimmt und in den unteren Kolonnenabschnitt zurückführt, die in der Sammelstelle auflaufende wäßrige Phase selbiger ebenfalls entnimmt (Entnahmestelle 2), von der entnommenen wäßrigen Phase einen solchen Teil abtrennt und abführt, daß die in diesem Teil enthaltene Wassermenge der aus dem durch die Trennverbindung aufsteigenden Dampf/Gas-Gemisch auskondensierten Menge Wasserdampf entspricht, die dabei verbleibende Restmenge der entnommenen Wasserphase kühl und an der Zufuhrstelle 3 in den oberen Kolonnenabschnitt im Kreis zurückführt, am Kolonnenkopf die durch das Kaltwasser nicht verflüssigte Gasphase abführt und den in der Hauptsache aus Acrylsäure und dem hochsiedenden hydrophoben organischen Absorptionsmittel bestehenden Kolonnensumpf direkt in eine Rektifikationskolonne überführt und in selbiger die Acrylsäure aus dieser Sumpfflüssigkeit in an sich bekannter Weise rektifizativ abtrennt.

Vorzugsweise weist vorgenannte Rektifikationskolonne mehr als 20 theoretische Trennstufen auf und wird unter reduziertem Druck betrieben. Besonders zweckmäßig ist es bei einem Kopfdruck unterhalb von 100 mbar zu arbeiten. Besonders günstig ist es zur im Rahmen der Rektifikation erforderlichen Verdampfung Fallfilmverdampfer anzuwenden und so den Verdampfungsprozeß schonend durchzuführen.

Selbstverständlich läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Abtrennung von Methacrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxydation von C<sub>4</sub>- oder verkappten C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindungen (z.B. Buten, tert.-Butenol, Ether von tert.-Butanol, Methacrolein etc., vgl. z.B. DE-A 44 05 059) in entsprechender vorteilhafter Weise anwenden. Die Hauptvorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen im minimalen Gesamtenergieeinsatz und der besonders schonenden Behandlung der sehr reaktionsfähigen ungesättigten Carbonsäuren begründet, durch die unkontrollierte Reaktionen gemindert werden.

#### Beispiel

Bei einem Verfahren der gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure aus Propylen, bei dem als Verdünnungsmittel N<sub>2</sub> verwendet wurde, wurde eine Temperatur von 277°C aufweisender Reak-

gasgemisch erhalten, der nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

13,5 Gew.-% Acrylsäure,  
 0,25 Gew.-% bei Normaldruck höher als Acrylsäure siedende Nebenprodukte (Hochsieder),  
 5,35 Gew.-% bei Normaldruck niedriger als Acrylsäure siedende Nebenprodukte (Niedrigsieder, z.B. H<sub>2</sub>O, Acrolein, Formaldehyd, Acetaldehyd und insbesondere Essigsäure),  
 80,9 Gew.-% Restgas (im wesentlichen N<sub>2</sub>, Spuren von Kohlenoxiden und Propylen).

220,2 kg/h dieses Reaktionsgasgemisches wurde in einem Rohrbündelwärmeaustauscher indirekt auf eine Temperatur von 204°C gekühlt. Als Kühlmedium wurde ein Gemisch bestehend aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl verwendet.

Anschließend wurde das gekühlte Reaktionsgasgemisch in eine mit geordneten Mellapak Packungen der Fa. Sulzer AG, CH-Winterthur ausgestattete, mit Edelstahl bewandete (Wanddicke: 4 mm), Packungskolonne (Innendurchmesser: 316 mm) geleitet, die sich in unmittelbarem Kontakt zur umgebenden Atmosphäre (25°C) befand und wie folgt aufgebaut war:

Auf einem oberhalb der Zufuhrstelle des gekühlten Reaktionsgasgemisches befindlichen Tragrost wurden zunächst 2 der vorgenannten Packungen vom Typ 125 Y und anschließend 16 der vorgenannten Packungen vom Typ 250 Y (der Durchmesser der Einzelpackung betrug 314 mm und die Höhe betrug 210 mm) als ein erster Packungsstapel unmittelbar aufeinandergestapelt. Unterhalb des Tragrostes befand sich zur Aufnahme der Sumpfflüssigkeit ein konstruktiver Anteil einer Länge von 800 mm. Die Zufuhrstelle des gekühlten Reaktionsgemisches (Zufuhrstelle 1) war in der Mitte des konstruktiven Teils angebracht. 50 mm oberhalb des Endes des ersten Packungsstabels war ein über den Kolonnenquerschnitt gehender Sammelboden für die absteigende Flüssigkeit installiert, der in der Mitte zum Durchlaß für das aufsteigende Dampf/Gas-Gemisch einen überdachten Kamin aufwies (Höhe: 400 mm; Durchmesser: 106 mm), um welchen symmetrisch vier Überlaufrohre (Höhe: 300 mm; Durchmesser: 43 mm) angebracht waren.

Von diesem Sammelboden (Entnahmestelle 1) wurden kontinuierlich 1700 kg/h der auf diesem Sammelboden auflaufenden flüssigen Phase mit einer Temperatur von 59,9°C entnommen, auf 42°C gekühlt und unmittelbar über dem Ende des zweiten Packungsstabels mit dieser Temperatur in die Packungskolonne zurückgeführt.

Der zweite Packungsstapel bestand aus drei unmittelbar aufeinandergestapelten geordneten Packungen derselben Sorte (Typ 250 Y), die auf einem oberhalb des zum Sammelboden gehörenden Durchlaßkamins befindlichen Tragerost aufgesetzt waren und trennte die Entnahmestelle 1 von der Rückführstelle. Oberhalb der

Rückführstelle waren 13 weitere Packungen des Typs 250 C übereinandergestapelt (dritter Packungsstapel) angebracht. Am Ende dieses Dritten Packungsstabels befand sich die Zufuhrstelle für das Absorptionsmittel (Zufuhrstelle 2). Als Absorptionsmittel wurde ein Gemisch aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat verwendet. Es wurde an der Zufuhrstelle 2 mit einer Temperatur von 52°C und in einer Menge von 160,8 kg/h aufgegeben.

Unmittelbar oberhalb der Zufuhrstelle 2 befand sich ein Trennkamineinbau, oberhalb dessen weitere 5 aufeinandergestapelte geordnete Packungen derselben Sorte (Typ 250 Y) angebracht waren (vierter Packungsstapel). Unmittelbar über dem Ende des vierten Packungsstabels befand sich die Zufuhrstelle des Kaltwasserkreislaufes (Zufuhrstelle 3). Vom Sammelboden des Trennkamineinbaus wurden 370 kg/h wäßrige Phase entnommen (Entnahmestelle 2) und davon 6,7 kg/h abgetrennt und abgeführt. Die Restmenge wurde an der Zufuhrstelle 3 rückgeführt. Die Entnahmetemperatur betrug 40,5°C, vor Rückführung wurde auf 25°C gekühlt. Die entnommene wäßrige Phase enthielt 6,9 Gew.-% Acrylsäure (Verlust) und 93,1 Gew.-% an Wasser mit Niedrigsiedern. Die Packungskolonne war oben offen. Über diese Öffnung wurden 181,8 g gasförmiger Verbindungen mit einer Temperatur von 26,6°C abgegeben. Dieses Abgas bestand aus 2 Gew.-% Wasserdampf, > 97,8 Gew.-% Restgas, < 0,1 Gew.-% Acrylsäure und < 0,1 Gew.-% Absorptionsmittel. Der Druck am Kolonnenkopf betrug 1,15 bar, an der Zufuhrstelle 1 1,24 bar. Die an der Entnahmestelle 2 auflaufende organische Phase wurde an der Zufuhrstelle 2 in die Verstärkungssäule rückgeführt.

Die Entnahme der Sumpfflüssigkeit betrug 192,5 kg/h, die zugehörige Entnahmetemperatur betrug 118,4°C. Die Zusammensetzung der Sumpfflüssigkeit war: 15,2 Gew.-% Acrylsäure, 84,35 Gew.-% Absorptionsmittel, 0,29 Gew.-% höher als Acrylsäure siedende Bestandteile (Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid etc.) und 0,16 Gew.-% Niedrigsieder inklusive H<sub>2</sub>O.

Die entnommene Sumpfflüssigkeit wurde mit geordneten Packungen in eine konventionelle Rektifikationskolonne (Packungskolonne mit geordneten Packungen) geführt und in an sich bekannter Weise rektifiziert unter reduziertem Druck aufgetrennt. Acrylsäure wurde dabei über Seitenabzug in einer Reinheit > 99,7 Gew.-% gewonnen. Am Kolonnenkopf fielen geringe Mengen Niedrigsieder an und die Sumpfflüssigkeit wurde als Absorptionsmittel wiederverwendet. In entsprechender Weise wurde das zur Polymerisationsinhibition verwendete Phenothiazin am Kolonnenkopf dieser Rektifikationskolonne aufgegeben.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organi-

schen Flüssigkeit, bei dem man das Reaktionsgasgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt und anschließend aus dem die (Meth)acrylsäure enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne die (Meth)acrylsäure rektifizativ abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man dem in der Absorptionskolonne in natürlicher Weise erfolgenden Absorptionsprozeß einen Rektifikationsprozeß überlagert, indem man der Absorptionskolonne eine über ihre, aufgrund ihres Kontaktes mit der Umgebungsatmosphäre erfolgende, natürliche Energieabgabe hin-ausgehende Energiemenge entzieht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 5769

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE-A-24 49 780 (BASF AG) * Seite 5, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 26 * * Anspruch 1 * * Abbildung 1 * ---	1	C07C57/04 C07C51/48
X	DE-A-22 41 714 (BASF AG) * Seite 6, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 18 * * Anspruch 1 * * Abbildung 1 * ---	1	
X	DE-A-25 44 930 (CELANESE CORP.) * Seite 5, Zeile 16 - Seite 8, Zeile 14 * * Ansprüche 1,4-6,8,9 * * Abbildung 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	12. Januar 1996	Klag, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		